

**METHOD FOR PRODUCING POROUS MATERIAL**

Patent Number: JP8067578  
Publication date: 1996-03-12  
Inventor(s): INAGAKI SHINJI; FUKUSHIMA YOSHIAKI; YAMADA ARIMICHI  
Applicant(s): TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC  
Requested Patent: ☐ JP8067578  
Application Number: JP19950179566 19950621  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C04B38/06; B01J20/10; C01B33/00  
EC Classification:  
Equivalents: JP3391155B2

**Abstract**

**PURPOSE:** To provide a method for producing the porous material excellent in crystallinity and heat resistance and not containing impurities.

**CONSTITUTION:** The method for producing the porous material comprises the first process for dispersing a silicon-containing substance in an aqueous solution containing a surfactant and changing the pH of the dispersion to  $\geq 10$ , the second process for changing the pH and temperature of the dispersion to  $< 10$  and  $\geq 500$  deg.C, respectively, to form the composite product of silicon oxide with the surfactant, and the third process for removing the surfactant from the composite product.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-67578

(43) 公開日 平成8年(1996)3月12日

(51) Int.Cl. <sup>a</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 4 B 38/06		G		
B 0 1 J 20/10		Z		
C 0 1 B 33/00				

審査請求 未請求 請求項の数2 F D (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平7-179566

(22) 出願日 平成7年(1995)6月21日

(31) 優先権主張番号 特願平6-164484

(32) 優先日 平6(1994)6月22日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

特許法第65条の2第2項第4号の規定により発明の名称及び明細書・図面の全部は不掲載とする。

(71) 出願人 000003609

株式会社豊田中央研究所

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1

(72) 発明者 稲垣 伸二

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 福嶋 喜章

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

(72) 発明者 山田 有理

愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番地の1 株式会社豊田中央研究所内

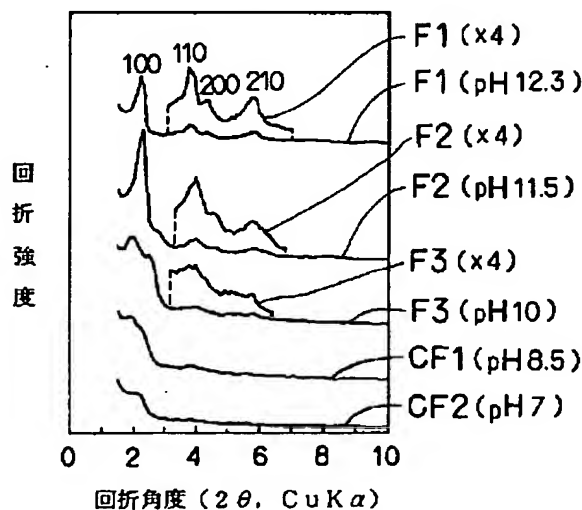
(74) 代理人 弁理士 高橋 祥泰

(54) 【発明の名称】 多孔体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 結晶性と耐熱性に優れ、かつ不純物を含有していない多孔体の製造方法を提供すること。

【構成】 ケイ素を含有する物質を界面活性剤が溶解した水溶液中に分散させ、該分散液のpHを10以上とする第一工程と、上記分散液のpHを10未満かつ温度を50℃以上とすることにより、ケイ素の酸化物と界面活性剤との複合体を形成する第二工程と、上記複合体より界面活性剤を除去する第三工程とよりなる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ケイ素を含有する物質を界面活性剤が溶解した水溶液中に分散させ、該分散液のpHを10以上とする第一工程と、上記分散液のpHを10未満かつ温度を50℃以上とすることにより、ケイ素の酸化物と界面活性剤との複合体を形成する第二工程と、上記複合体より界面活性剤を除去する第三工程とよりなることを特徴とする多孔体の製造方法。

【請求項2】 請求項1において、上記第一工程と上記第二工程との間に、上記分散液中の水溶成分を除去する工程を付加することを特徴とする多孔体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、触媒等の担体、炭化水素等の吸着材、酵素等の固定担体、機能物質等の合成場として使用可能なメソ孔を有する多孔体の製造方法に関する。

【0002】

【従来技術】従来、触媒等の担体、炭化水素等の吸着材、酵素等の固定担体、機能物質等の合成場として、シリカゲル、活性炭及びゼオライト等の無定型あるいは結晶性の多孔体が広く用いられてきた。そして、特にゼオライト等の結晶性多孔体は、均一な大きさの細孔が多数存在するために、以下に説明する「選択的触媒反応」や、「選択的吸着分離機能」等の「形状選択性」という優れた性質を有する。

【0003】まず上記「選択的触媒反応」を説明する。即ち、上記結晶性多孔体を担体、合成場として用いた場合、上記細孔の径より小さいサイズの反応分子のみを選択的に反応させることができる。あるいは細孔の径より小さいサイズの反応生成物のみを生成させることができる。これにより、目的とする反応分子だけを反応させたり、反応生成物だけを生成させたりすることができる。

【0004】次に上記「選択的吸着分離機能」を説明する。即ち、上記結晶性多孔体にガスを吸着、脱離する、もしくはガスの固定を行う場合、上記細孔の径に対するガス分子の大小に応じて、混合気体中の特定のガスのみを吸着、脱離あるいは固定することができる。なお、これらの選択的吸着分離機能は、細孔の径の大きさが均一であり、結晶性が優れており、かつ不純物が少ない結晶性多孔体ほど性能が向上する。

【0005】しかし、上記従来の結晶性多孔体には以下のような問題点がある。例えば、トリメチルベンゼン、ナフタレン等の比較的大きな分子が関与する、触媒反応の担体、上述の分子を吸着、分離するための吸着材として上記結晶性多孔体を用いることは難しい。これは、上記ゼオライト等の結晶性多孔体の細孔の径が最も大きいもので1.3nmと小さすぎるためである。

【0006】また、比較的小さい分子の関与する反応であっても、場合によっては、上記同様、触媒反応等の担

体として使用することが難しい。上記の例としては、反応ガスが高速で多孔体を通ずる、排気ガス浄化触媒反応が挙げられる。即ち、従来の結晶性多孔体は細孔径が小さいため、反応分子が細孔内部の活性点まで到達するのに時間がかかり、触媒の活性が充分発揮されないうちに、多孔体の外を通ずってしまう。

【0007】そこで近年、上記問題点を解決するために、大きな細孔径をもったメソ多孔体が提案された。このメソ多孔体は、ケイ酸塩よりなる三次元構造体によって構成され、直径1.5~10nmの均一な細孔を有している。上記メソ多孔体を製造する方法としては、層状のケイ酸塩、あるいは水ガラス、テトラエチルオルトシリケート、シリカ等の非層状のケイ酸塩を出発原料とし、このケイ酸塩に界面活性剤を接触させる方法がある。

【0008】以下に上記出発原料として、層状ケイ酸塩を用いた場合の、メソ多孔体の製造方法について示す。まず、カネマイト等の層状ケイ酸塩を界面活性剤の溶解した水溶液中で加熱する。この工程により、界面活性剤が層状ケイ酸塩内に導入され、層間で界面活性剤はミセルを形成する。更に、層状ケイ酸塩を構成するケイ酸塩シートが界面活性剤の周囲で折れ曲がり、部分的に結合する。このため、上記ケイ酸塩は三次元構造を形成する。よって、三次元構造のケイ酸塩と界面活性剤との複合体を得ることができる。

【0009】次に、上記複合体を、上記水溶液から分離し、洗浄及び乾燥する。最後に、上記複合体を焼成する焼成工程を行う。これにより、上記複合体内部の界面活性剤が除去され、細孔を形成することができ、メソ多孔体を得ることができる。以上により得られたメソ多孔体は、出発原料である層状ケイ酸塩を構成する各ケイ酸塩シートが折れ曲がり、互いに部分的に結合することにより形成された三次元構造によって構成され、直径1.5~10nmの均一な細孔を有している。

【0010】次に、出発原料として、非層状のケイ酸塩を用いた場合の、メソ多孔体の製造方法について説明する。まず、水ガラスあるいはテトラエチルオルトシリケート等の非層状のケイ酸塩を、あるいは無定型のシリカ等を、界面活性剤が溶解している水溶液中で加熱する。これにより、棒状（ミセル状）の界面活性剤の周囲にケイ酸塩が集合すると共に、該ケイ酸塩が重合して三次元構造を形成する。これにより、上述の方法と同様、三次元構造体であるケイ酸塩と界面活性剤との複合体を得ることができる。

【0011】次に、上記複合体を、上記水溶液から分離し、洗浄及び乾燥する。最後に、上記複合体中の界面活性剤を除去し、細孔を形成する工程を行う。以上により、メソ多孔体を得ることができる。以上により得られたメソ多孔体は、ケイ酸塩よりなる三次元構造体によって構成され、直径1.5~10nmの均一な細孔を有し

ている。

【0012】上記いずれの方法においても、ケイ酸塩等よりなる出発原料を、界面活性剤の溶解している水溶液中で加熱することにより複合体を形成させる工程を有している。また、これらの方法において、上記水溶液のpHを変化させる操作は行なわれていない。

【0013】

【解決しようとする課題】しかしながら、上記従来方法で製造したメソ多孔体は、以下に説明する問題点を有する。即ち、上記メソ多孔体は結晶性が低く、細孔の径の大きさにばらつきがある。このため、上述した「形状選択性」が不良である。

【0014】また、上記メソ多孔体は耐熱性が十分でない。このため、例えば、石油のクラッキング触媒や、自動車の排気ガス浄化触媒の担体として使用することができない。また、上述した焼成工程の際に、結晶構造や細孔が壊れてしまうおそれがある。また、上記メソ多孔体は不純物を多く含んでいる。このため、相対的にメソ多孔体の比率が減少し機能が低下する。また、上記不純物の多くは不定型のシリカゲルよりなるため、メソ多孔体の結晶性がますます低下する。

【0015】本発明は、かかる問題点に鑑み、結晶性と耐熱性に優れ、かつ不純物を含有していない多孔体の製造方法を提供しようとするものである。

【0016】

【課題の解決手段】本発明は、ケイ素を含有する物質を界面活性剤が溶解した水溶液中に分散させ、該分散液のpHを10以上とする第一工程と、上記分散液のpHを10未満かつ温度を50℃以上とすることにより、ケイ素の酸化物と界面活性剤との複合体を形成する第二工程と、上記複合体より界面活性剤を除去する第三工程とよりなることを特徴とする多孔体の製造方法にある。

【0017】本発明において最も注目すべきことは、第一工程において、上記分散液のpHを10以上に保持し、第二工程においては、上記分散液のpHを10未満に保持することにある。なお、上記第一工程とは、界面活性剤が溶解した水溶液中にケイ素を含有する物質を分散させることである。上記分散液が平衡状態となり、分散液中の界面活性剤の濃度が一定となるまで分散液を熟成することが好ましい。従って、上記第二工程は第一工程において分散液中の界面活性剤の濃度が一定となった後に行うことが好ましい。

【0018】上記界面活性剤は、第一工程及び第二工程において、後述することく、ケイ素の酸化物よりなる三次元構造体を形成する作用を有する。上記第一工程におけるケイ素を含有する物質とは、多孔体の構成物であるケイ素の酸化物に対し、ケイ素を供給するための出発原料である。

【0019】上記ケイ素を含む物質としては、酸化ケイ素、ケイ酸塩等のケイ素の化合物等が挙げられる。ま

た、上記ケイ素を含有する物質と共に、ケイ素及び酸素以外の元素を含む物質を上記水溶液中に分散させることもできる。あるいは、上記ケイ素を含む物質として、ケイ素と、ケイ素及び酸素以外の元素との複合物質を用いることもできる。これらの物質を用いた場合、得られる多孔体は、ケイ素と、上記ケイ素と酸素以外の元素との複合酸化物により、構成されることとなる。なお、上記ケイ素及び酸素以外の元素としては、アルミニウム、マグネシウム等の金属が挙げられる。

10 【0020】更に、上記ケイ素を含有する物質として、ケイ酸塩を用いることができる。これらケイ酸塩を用いる場合には、低い温度で反応できるため第一工程及び第二工程での分散液の温度をより低くすることができる。上記ケイ酸塩としては、層状ケイ酸塩を使用することができる。又は、例えば粉末ケイ酸ソーダ、テトラエチルオルトシリケート( $\text{Si}(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)_4$ )、水ガラス等の層状ケイ酸塩以外のケイ酸塩を使用することができる。

20 【0021】更に、上記層状ケイ酸塩としては、例えばカネマイト( $\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ )、ジケイ酸ナトリウム結晶( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ )、マカタイト( $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )、アイラアイト( $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_8 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )、マガディアイト( $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_{11} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )、ケニヤアイト( $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ )等のグループより選ばれる少なくとも一種を使用することができる。これら、層状ケイ酸塩を用いる場合には、層同士が部分的に結合するので三次元構造体が得られるため、第一工程及び第二工程の時間を短縮化できる。

30 【0022】上述の層状ケイ酸塩の中でも、カネマイト、ジケイ酸ナトリウム結晶、マカタイトが、曲折しやすい $\text{SiO}_2$ 、単層からなる構造を有しているので、第一工程での時間をより短縮化できるという点より好ましい。また、上記層状ケイ酸塩における $\text{Si}$ の一部を、 $\text{Al}$ 等の $\text{Si}$ 以外の元素で置換した層状ケイ酸塩を使用することもできる。

40 【0023】また、上記層状ケイ酸塩以外のケイ酸塩としては、水ガラス、ガラス、無定型ケイ酸ナトリウム、シリコンアルコキシド(テトラエチルオルトシリケート等)等のグループより選ばれる少なくとも一種を使用することができる。

【0024】更に、上記ケイ素を含有する物質として、上述のケイ酸塩以外の物質である、シリカ、シリカーアルミナ、シリカとアルミナとの混合物質、シリカ酸化物、シリカー金属複合酸化物、あるいはシリカと金属酸化物との混合物を用いることができる。

50 【0025】上述の各種ケイ素を含有する物質を使用した場合、複合体は以下に示すごとく形成される。まず、ケイ素を含有する物質として層状ケイ酸塩を用いた場合、上記第一工程において、層状ケイ酸塩の各層の間

に、界面活性剤が入り込む。これにより界面活性剤が層状ケイ酸塩中に導入された複合体が形成される。この時、隣接する層状ケイ酸塩の層は互いに結合していない。

【0026】その後、第二工程において、分散液のpHを10未満とする。これにより、上記複合体中の隣接する層の表面に存在するシラノール基( $-O-H$ )の脱水縮合が生じ、各層が互いに部分的に結合する。これにより、ケイ酸塩よりなる三次元構造体(ハニカム構造体)を形成し、よって、三次元構造体の内部(ハニカム構造体の空孔部)に界面活性剤の存在する縮合体を形成する。

【0027】その後、第三工程において、上記縮合体より上記界面活性剤は除去され、その部分が空孔(細孔)となる。これにより、多数の細孔を有し、シリカ骨格よりなる三次元構造体(ハニカム構造体)を得ることができる。

【0028】次に、ケイ素を含有する物質として層状ケイ酸塩以外の物質を用いた場合、上記第一工程において、界面活性剤が水溶液中でミセル(棒状)を形成し、しかもこのミセルが規則正しく配列する。そして、上記配列した界面活性剤の周囲に、上記ケイ素を含有する物質が集合する。

【0029】その後、第二工程において、上記分散液のpHを10未満かつ温度を50℃以上とする。これにより、上記ケイ素を含有する物質がOH基を有するケイ素の酸化物に変化する。次に、上記OH基が縮合することにより、ケイ素の酸化物が重合する。上記ケイ素の酸化物の重合は界面活性剤の周囲で生じるため、上記ケイ素の酸化物の重合物は全体として三次元構造体(ハニカム構造体)となる。更に、上記重合物は中(ハニカム構造体の空孔部)に、上記界面活性剤の存在する複合体である。

【0030】その後、第三工程において、上記複合体より界面活性剤は除去され、その部分が空孔(細孔)となる。これにより、多数の細孔を有し、ケイ素の酸化物、あるいはケイ素とケイ素以外の元素とからなる複合酸化物よりなる三次元構造体(ハニカム構造体)を得ることができる。

【0031】更に、上記ケイ素を含有する物質として、二層以上の構造を有する層状ケイ酸塩を用いた場合、以下のごとく各層の折れ曲がりを可能とすることができる。即ち、上記界面活性剤の水溶液に層状ケイ酸塩を分散させると共に熟成を行うが、この際、上記水溶液をアルカリ性に保持する。これにより、上記層状ケイ酸塩のSi-O結合が緩み、層が折れ曲がる。この折れ曲がりに伴い、各層の間に界面活性剤が導入され、上記のごとく、上記層状ケイ酸塩が三次元構造体(ハニカム構造体)を形成することができる。

【0032】なお、上記三次元構造体を形成した層状ケ

イ酸塩を水溶液より取り出し、洗浄もしくは、pHを10未満にした水溶液に分散することにより、層状ケイ酸塩のSi-O結合を強固とすることもできる。

【0033】次に、上記界面活性剤としては、例えばアルキルトリメチルアンモニウム、ジメチルジアルキルアンモニウム、アルキルアンモニウム、ベンジルトリメチルアンモニウム等の、末端にアンモニウム基を有する物質を使用することができる。あるいは、末端にスルホン基( $-O-SO_3-$ )、カルボキシル基( $-COO-$ )、リン酸基( $-O-PO_3-$ )等を有する化合物のグループより選ばれる少なくとも一種を使用することができる。

【0034】次に、上記第一工程は、例えば界面活性剤の希薄水溶液中にケイ素を含有する物質を分散させることにより行うことが好ましい。この場合の界面活性剤の希薄水溶液の濃度は、0.05~1M(mol/リットル、以下同様)であることが好ましい。上記濃度が0.05Mよりも薄い場合には、上述の界面活性剤の上記作用が不十分となるおそれがある。また、ケイ素を含有する物質として層状ケイ酸塩を用いた場合には、層状ケイ酸塩の層間の拡幅が不十分となり、界面活性剤/三次元ケイ酸塩複合体が得られず、多孔体の細孔と結晶構造とを構成するために必要な三次元構造体が十分形成されないおそれがある。

【0035】一方、1Mよりも濃い場合には、界面活性剤の一部が未反応のまま水溶液中に残留し、無駄になるおそれがある。例えば、層状ケイ酸塩では、層状ケイ酸塩に対する界面活性剤イオンの入り込む部分は決まっているため、必要とされるイオンの量に上限があるためである。

【0036】また、ケイ素を含有する物質の分散量は、濃度0.1Mの界面活性剤水溶液1000mリットルに対して、10~200gが好ましい。ケイ素を含有する物質が10g未満の場合には、上述と同様に界面活性剤の一部が無駄になるおそれがある。また、水溶液のpHが低いため、水酸化ナトリウム等の添加量が増大し、材料コストの増加を招くおそれがある。

【0037】一方、200gよりも多い場合には、水溶液のpHが上昇し、ケイ素を含有する物質の溶解量が増大してしまうおそれがある。この場合には、水溶液より取出し可能なケイ素の酸化物と界面活性剤との複合体の分量が減少し、収率が低下するおそれがある。なお、上記第一工程において、分散液の熟成は界面活性剤の濃度が一定になるまで行うことが好ましい。

【0038】また、上記第一工程において、ケイ素を含有する物質と界面活性剤を含有する水溶液(分散液)を加熱することは、界面活性剤の上記作用(例えば、層状ケイ酸塩中への界面活性剤の導入)が促進されるため好ましい。そして、上記水溶液の加熱温度は40℃~100℃であることが好ましい。

【0039】上記温度が40℃未満の場合には、界面活性剤の上記作用を呈する速度が遅く、第一工程の時間が長くなるおそれがある。また、上記水溶液を100℃より高く加熱するには、オートクレープ等の特殊な設備が必要であるため、設備コスト等が高くなるおそれがある。

【0040】なお、層状ケイ酸塩以外のケイ酸塩を用いた場合には、上記加熱によりケイ酸塩の集合体の一部が重合し、界面活性剤/三次元ケイ素酸化物複合体が一部形成されることがあるため、上記加熱はより好ましい。

【0041】上記第一工程において、上記分散液のpHが10未満に低下した場合には、後述するごとく界面活性剤の上記作用が低下し、結晶性の低い多孔体しか得られないおそれがある。なお、上記分散液のpHは、11～12.5に保持することが一層好ましい。上記範囲に分散液のpHを保持することにより、界面活性剤の上記作用が最も向上する。また、後述するケイ素を含有する物質の、分散液への溶解を最小限に食い止めることができる。

【0042】また、上記pHの調整に当たっては、例えば1規定の水酸化ナトリウム水溶液を適宜添加することによって行う。また層状ケイ酸塩として、カネマイト50g、界面活性剤としてアルキルトリメチルアンモニウムの0.1M水溶液に分散させた場合には、そのまま水溶液のpHが11.5となる。この場合には、特に水溶液に対して、操作を加える必要がない。

【0043】次に、上記第一工程の後に行う第二工程においては、水溶液のpHを10未満かつ温度を50℃以上に保持する。上記第二工程により、界面活性剤と三次元構造体のケイ素の酸化物よりなる複合体を得ることができる。そして、上記第二工程における分散液の熟成は、分散液のpHを調整し、pHが安定するまで行うことが好ましい。

【0044】即ち、後述するシラノール基の脱水縮合は中性領域、しかも高温において、最も早く進行する。従って、上記分散液のpHを10未満に下げ、かつ温度を50℃以上とすることにより、複合体内に脱水縮合による強固な三次元構造体が形成される。これにより、耐熱性に優れた多孔体を得ることができる。

【0045】なお、上記第二工程は、例えば2規定塩酸水溶液を適宜添加することによって行う。また、上記第二工程において分散液のpHは、6～8.5の範囲に保持することが一層好ましい。上記pHが6未満である場合には、界面活性剤と水素イオンとの置換が発生する。この場合には、三次元構造体を形成する前に、層間あるいは空隙が縮まり、細孔が崩壊するおそれがある。

【0046】また、上記第二工程における分散液の温度を50℃以上に保持することにより、上記シラノール基の脱水縮合を一層促進することができる。なお、温度を50℃以上に保持する場合には、3時間以上保持するこ

とが好ましい。3時間よりも短い場合には、シラノール基の脱水縮合反応が完了せず、十分安定した三次元構造体が得られないおそれがある。

【0047】分散液より上記複合体を濾過、乾燥する。その後、上記第三工程を行う。上記第三工程において、上記複合体より界面活性剤を除去する。上記界面活性剤の除去する方法としては、例えば、上記複合体を焼成する焼成法、あるいはイオン交換を利用するイオン交換法が挙げられる。

10 【0048】上記焼成法においては、上記複合体中の界面活性剤が、燃焼により分解除去される。そして、上記焼成における焼成温度は500℃～1000℃であることが好ましい。焼成温度が500℃未満の場合には、界面活性剤の燃焼が不十分となり、カーボン等が残留した多孔体が得られるおそれがある。一方、焼成温度が1000℃を越える場合には、多孔体の結晶構造を構成する三次元構造体が崩れ、多孔体の結晶性等が不良となるおそれがある。

20 【0049】上記イオン交換法においては、上記複合体中の界面活性剤を水素イオンによりイオン交換することにより、上記界面活性剤を複合体中より除去する。なお、上記界面活性剤が除去されたことにより生じる空孔（細孔）中には水素イオンが残存するが、水素イオンのイオン半径は、0.1nm以下で、メソ多孔体の細孔径（1.5～10nm）に対し十分小さい。このため、上記水素イオンによる細孔の閉塞という問題は生じない。

30 【0050】なお、上記イオン交換法の具体例としては、酸性液体中に上記複合体を浸漬する方法が挙げられる。例えば、エタノールに塩酸を添加した液体中に、上記複合体を浸漬することにより、該複合体中の界面活性剤と塩酸より放出された水素イオンとがイオン交換される。なお、上記第三工程で焼成を行うと、ケイ酸塩はケイ素の酸化物に変化して、ケイ素の酸化物からなる多孔体が得られる。また、上記第三工程でイオン交換を行うと、ケイ酸塩はそのままの状態を維持してケイ酸塩からなる多孔体が得られる。

40 【0051】次に、上記第一工程と第二工程との間に、上記水溶液中の水溶成分を除去する水溶成分除去工程を行うことが好ましい。即ち、上記第一工程においては、ケイ素を含有する物質の水溶成分の一部が溶解し、ケイ酸イオンとなっている。

50 【0052】上記ケイ酸イオンは水溶液のpHが中性付近となると、不定形シリカゲルとなって析出する性質を有する。上記シリカゲルは均一な細孔を持たず、また結晶性の低い物質である。このため、上記シリカゲルが複合体中に混入すると、多孔体全体の結晶性が低下するおそれがある。それ故、このようなシリカゲル等を生成する水溶成分を除去するのである。

【0053】上記水溶成分除去工程は例えば以下のように行う。即ち、第一工程の終了後、上記水溶液より、固

形分（原料が層状ケイ酸塩の場合には、界面活性剤と上記ケイ酸塩との複合体、原料が層状ケイ酸塩以外のケイ素を有する物質の場合には、界面活性剤とケイ素を含有する物質の集合体との複合体）を分離する。分離した固形分を蒸留水に再び分散し、分散液とする。その後、上記分散液に対して、上述したごとく、分散液のpHを10未満とし、第二工程を行う。なお、上記固形分の分離は、例えば、濾過、遠心分離により行うことができる。

【0054】なお、上述の第二工程及び水溶成分除去工程を共に行うことによって一層優れた多孔体を得ることができる。そして、上記製造方法によって製造された多孔体は、例えば、排気ガス浄化触媒担体、プラスチックの油化触媒担体、石油精製触媒担体、メタンガス吸蔵材、各種溶剤回収用吸収材、キャニスター用吸着材、調湿材として使用することができる。

【0055】

【作用及び効果】本発明の多孔体の製造方法は、上述の第一工程～第三工程よりなる。上記第一工程において、分散液のpHを10以上とし、第二工程においては、分散液のpHを10未満かつ温度を50℃以上とする。

【0056】上記第一工程及び第二工程においては、以下の機構により上述した複合体が得られる。まず、ケイ素を含有する物質として層状ケイ酸塩を用いた場合、上記第一工程で、層状ケイ酸塩の層同士の間、界面活性剤が入り込む。これにより界面活性剤が層状ケイ酸塩中に導入された複合体が形成される。その後、第二工程において、上記複合体中のシラノール基の脱水縮合が生じ、層同士が部分的に結合する。これにより、ケイ酸塩よりなる三次元構造体が形成され、更に該三次元構造体と界面活性剤とよりなる複合体が形成される。

【0057】上記ケイ素を含有する物質として層状ケイ酸塩以外の物質を用いた場合、上記第一工程で、配列した界面活性剤の周囲に上記ケイ素を含有する物質が集合する。その後、第二工程において、上記ケイ素を含有する物質より、OH基を有するケイ素の酸化物が形成される。更に上記OH基が縮合してケイ素の酸化物同士が重合する。ケイ素の酸化物の重合物より、三次元構造体（ハニカム構造体）が形成され、更に上記重合物中（ハニカム構造体の空孔部）に界面活性剤が存在する複合体が形成される。

【0058】その後、第三工程において上記複合体より界面活性剤は除去され、界面活性剤が除去された部分が空孔（細孔）となる。以上により、多数の細孔を有し、ケイ素を含む酸化物の骨格よりなる三次元構造体（ハニカム構造体）を得ることができる。そして、上記三次元構造体が最終的な多孔体の結晶構造を構成する。

【0059】従って、上記界面活性剤の作用が不十分である場合には、層状ケイ酸塩の各層の間が充分拡幅されない。あるいは、ミセル状の界面活性剤の規則的な集合体が形成されにくくなる。以上により、三次元構造体の

形成がうまくいかない。この場合に得られた多孔体は、結晶性が低い。また、特に三次元構造体の形成が不十分な部分は、最終的に多孔体となった場合、非晶質となる。

【0060】そして、上記第一工程における界面活性剤の作用は、分散液のpHが上がるほど活発になる。即ち、原料のケイ素を含有する物質が層状ケイ酸塩の場合、該層状ケイ酸塩の各層の間への置換は、相手が水素イオンであっても発生する。よって、分散液中に水素イオンが多い場合には、界面活性剤イオンとのイオン交換よりも、水素イオンとのイオン交換のほうが多く発生する。この場合、界面活性剤が層状ケイ酸塩内に入り込み難くなるため、層状ケイ酸塩の層間の拡幅が発生し難くなる。従って、三次元構造体の形成が起りにくくなる。

【0061】また、ケイ素を含有する物質が層状ケイ酸塩以外の物質である場合、分散液中に水素イオンが多い場合には、界面活性剤が棒状のミセルを形成し難くなる。そのため、ケイ素を含有する物質はランダムに分散し、三次元構造体の形成が起りにくくなる。

【0062】また、上記第二工程においては、上記分散液はpHが10未満かつ温度が50℃以上とする。ケイ素を含有する物質として層状ケイ酸塩を用いた場合、第一工程で得られた上記複合体は、上述したごとく、イオン交換によって導入された界面活性剤の近傍で、シート状のシリケートが折れ曲がり、該シリケートがシラノール基の脱水縮合により部分的に結合した構造を有している。

【0063】これにより、三次元構造体が複合体内に形成され、該三次元構造体が熱的に安定な多孔体の結晶構造を構成する。上記ケイ素を含有する物質として層状ケイ酸塩以外の物質を用いた場合においても、上記同様、シラノール基の脱水縮合により、三次元構造体が形成される。

【0064】そして、上記脱水縮合は水溶液が中性領域に近いほど、また温度が上昇するほど活発となる。そのため、第二工程において、分散液のpHを10未満かつ温度を50℃以上とすることにより、上記複合体中の三次元構造体は、より強固となる。

【0065】また、分散液のpHを10未満とすることにより、第一工程中に界面活性剤／三次元ケイ素酸化物複合体中に侵入したナトリウムイオン等の金属イオンを、分散液中の水素イオンと置換することができる。上記複合体に金属イオンが含有されている場合には、加熱により複合体中のケイ素原子、酸素原子が移動しやすくなる。この場合には、複合体及び該複合体より界面活性剤を除去することによって得られた多孔体の耐熱性が低下するおそれがある。従って、上述のごとく水素イオンで金属イオンを置換することにより、耐熱性に一層優れた多孔体を得ることができる。



【0066】以上により、上述のごとき第一工程及び第二工程を経ることにより、優れた結晶性を有する多孔体を得ることができ、更に多孔質内における、非晶質の不純物も減少する。更に、上述のごとき工程を経ることにより、熱的に安定した三次元構造体を形成することができる。従って、多孔体の結晶構造が全体として強くなり、その耐熱性も一層向上する。

【0067】なお、上記分散液のpHと温度を調整することにより、上記シラノール基の脱水縮合が促進され、三次元構造体の形成が迅速となる。従って、上記複合体の形成速度が向上し、より短時間で多孔体を製造することができる。

【0068】従って本発明によれば、結晶性と耐熱性に優れ、かつ不純物を含有していない多孔体の製造方法を提供することができる。

【0069】

【実施例】

実施例1

本例は、表1、図1及び図2に示すごとく、第一工程によって界面活性剤イオンの導入された層状ケイ酸塩、即ち界面活性剤／三次元シリケート複合体の結晶性及び成分等について、試料及び比較例を用いて説明するものである。

【0070】まず、試料及び比較例となる複合体の製造方法について説明する。始めに、層状ケイ酸塩であるカネマイトを準備した。即ち、粉末ケイ酸ソーダ( $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2.00$ )を温度700℃において、6時間焼成し、 $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ の結晶を得た。上記 $\delta\text{-Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  50gを蒸留水に分散させ分散液となし、これを3時間攪拌した。その後、上記分散液より生成した湿潤カネマイトを、濾過により回収した。

【0071】次に、上記湿潤カネマイトを界面活性剤であるヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライドの濃度0.1M水溶液1000mリットルに分散させ、分散液とした。上記分散液を温度70℃で、3時間攪拌しながら加熱し、第一工程を行った。そして、上記第一工程の間は分散液のpHを後述のごとく一定の値に保持した。なお、pHの調整には、必要に応じて1規定水酸化ナトリウム水溶液及び2規定の塩酸水溶液を滴下することにより行った。

【0072】次に、上記分散液を室温まで冷却した。次に、水溶成分除去工程を行った。即ち、上記分散液中に生成した複合体を濾過により分離した。次に、第二工程を行った。即ち、上記複合体を1000mリットルのイオン交換水に分散させ、分散液とした。そして、上記分散液のpHは2規定の塩酸水溶液を滴下することにより、8.5に調整した。その後、上記分散液より複合体を再び濾過した。その後、上記複合体を繰り返し、イオン交換水を使用して洗浄した。その後、複合体を風乾し、各試料及び比較例とした。

【0073】次に各試料及び比較例について説明する。試料F1は上述の第一工程において、分散液のpHを12.3に保持した場合に得られた複合体、以下試料F2及び試料F3は、pHが11.5及び10、また比較例CF1及び比較例CF2はpHが8.5及び7の場合に得られた複合体である。そして、試料及び比較例の結晶性の評価は、図1及び図2に示すごとく粉末X線回折と $^{29}\text{Si}$  MAS NMR (Si 固体核磁気共鳴)を測定することにより行った。また、表1に示すごとく各試料及び比較例の成分分析も行った。

【0074】まず、上記粉末X線回折の測定にあたっては、理学RAD-B装置を用い、 $\text{Cu K}\alpha$ 線をX線源として、2度(2θ)/分で各試料をスキャンした。なお、スリット幅は、1度-0.3mm-1度である。その結果を図1に示す。なお同図において、横軸は上記スキャンにおける回折角度、縦軸は回折強度である。また、回折ピークをはっきりと示すために、試料F1～F3については強度を4倍に拡大した線図を挿入した(図1において、試料No.の後に(×4)を挿入したものの)。また、各回折ピークの頂点に付した数値は各結晶面のミラー指数である。

【0075】図1より、本発明にかかる試料F1～F3はいずれも結晶の六方構造に基づく回折パターンが明確に観察された。一方、比較例CF1、CF2はいずれもなだらかでピークを持たない回折パターンしか得られなかった。これは、比較例CF1、CF2が非晶質であることを示している。よって、第一工程において水溶液のpHを10以上に保持したことが、層状ケイ酸塩の結晶性の形成を促進したことが判った。

【0076】次に、上記 $^{29}\text{Si}$  MAS NMRの測定に当たっては、Bruker製MSL-300WBを用い、回転数4KHz、パルス間隔90秒で測定した。その結果を図2に示す。なお同図において、横軸はケミカルシフト、縦軸はシグナル強度である。

【0077】各試料F1～F3及び比較例CF1、CF2については、二つのピークが認められる。左側のピーク $Q^*$ は、縮合していない $\text{SiO}_4$ 四面体 $[\text{OSi}(\text{OSi})_3]$ に帰属され、カネマイトは $Q^*$ のみを示す。右側のピーク $Q^+$ はケイ酸の縮合により生成した $Q^+[\text{Si}(\text{OSi})_4]$ に帰属される $\text{SiO}_4$ 四面体のピーク強度を示す。

【0078】同図より知られるごとく、試料F1、F2は、右側のピーク $Q^+$ が大きかった。また、試料F3は左右のピークがほぼ等しかった。一方、比較例CF1、CF2は、左側のピーク $Q^*$ が大きかった。この結果、第一工程において、水溶液のpHを10以上に保持することにより、層間の結合(縮合)部分( $Q^+$ ピーク)を三次元骨格を形成するに必要な最小限の部分にとどめ、界面活性剤の置換により十分拡幅され、焼成後に細孔となる部分( $Q^*$ ピーク)を多く形成させるという効果が



得られた。

【0079】また、表1に試料F1～F3及び比較例CF1、CF2の成分分析の結果等を示す。上記分析は試料F1～F3及び比較例CF1、CF2の含有した炭素、水素、窒素の重量％、また試料F1～F3及び比較例CF1、CF2を温度960℃において燃焼し、残留した灰分の重量％を測定した。また、上記成分の重量比から界面活性剤（主として、炭素、水素、窒素からなる。）と三次元構造体を形成したSiO<sub>2</sub>とのモル比、\*

（表1）

		重 量 %				界面活性剤 /SiO <sub>2</sub> モル比
		C	H	N	灰 分	
試 料	F 1	40.84	8.12	2.45	35.01	0.308
	F 2	38.57	7.90	2.37	39.21	0.259
	F 3	32.46	6.70	2.00	48.08	0.178
比 較 例	CF 1	17.34	3.71	1.01	66.03	0.069
	CF 2	15.69	3.45	0.94	68.88	0.060

#### 【0082】実施例2

本例は、図3及び図4に示すごとく、多孔体の結晶性について、第二工程における加熱の有無による違いを説明するものである。まず、試料4について説明する。

【0083】実施例1における試料F1の複合体5gを100mリットルの水に分散させ、分散液とした。上記分散液を温度80℃で3時間加熱した。その後、上記分散液より複合体を取り出し乾燥した。上記乾燥の終了した複合体を、空气中において温度550℃で6時間焼成した。これにより得られた多孔体が試料F4である。また、比較例CT3は、実施例1における試料F1をそのまま乾燥し、上記と同様に焼成し、得られた多孔体である。

【0084】上記試料T4及び比較例C3について、粉末X線回折と-196℃における窒素吸着／脱離等温線の測定を行った。上記粉末X線回折については、実施例1と同様の要領にて行い、その結果を図3に示す。同図より知れるごとく、本発明にかかる試料T4は結晶の六方構造に基づく回折パターンが明確に観察された。一方、比較例C3はなだらかで、ピークを持たない回折パターンしか得られなかった。これは、比較例C3が非晶質であることを示す。よって、第二工程で水溶液を加熱することにより、結晶性に優れた多孔体を得ることができると判った。

【0085】次に、上記窒素ガスの上記窒素吸着／脱離等温線について、真空ライン装置を用いた容量法により測定し、その結果を図4に示す。そして、同図において、縦軸は窒素ガスの吸着量〔STP、即ち標準状態（25℃、1気圧）に換算した、単位多孔体（g）に対する窒素ガスの吸着体積（cc）〕、横軸は相対蒸気圧（P/P<sub>0</sub>）である。ここに、Pは、窒素の蒸気圧、P<sub>0</sub>

\* 即ちイオン交換率を計算した。

【0080】同表より、試料F1～F3と比較例CF1、CF2のイオン交換率は、試料F1～F3のほうが、いずれも比較例CF1、CF2よりも大きいことが判った。これと上述の結晶性に関する測定結果より、イオン交換率の低い場合には、複合体が非晶質であることが判った。

【0081】

【表1】

20 。は-196℃における窒素の飽和蒸気圧である。

【0086】同図より知れるごとく、試料T4の窒素吸着／脱離等温線はP/P<sub>0</sub>=0.3における立ち上がり急激であり、それ以外ではなだらかであった。これは、P/P<sub>0</sub>=0.3における、試料T4の細孔への窒素ガスによる毛管凝縮現象を示しており、該試料の結晶性及び細孔の径の均一性が優れていることを示す。

【0087】一方、比較例C3の吸着／脱離等温線は試料T4に比べて、勾配が大きい。よって、比較例C3の結晶性及び細孔の径の均一性は試料T4よりも劣っていた。この結果、本発明にかかる加熱処理工程を導入したことで、結晶性と細孔の径の均一性に優れた多孔体を得ることができると判った。

#### 【0088】実施例3

本例は、図5及び図6に示すごとく、多孔体の結晶性について、第二工程の有無による違いを説明するものである。まず、本例の試料T5について説明する。実施例1における試料F1の複合体5gを100mリットルの水に分散させた分散液を、温度80℃で3時間加熱した。その後、上記分散液より複合体を取り出し乾燥した。上記乾燥の終了した複合体を実施例2と同様に焼成し、多孔体とした。また、比較例CT4は、実施例1における試料F1の製造工程より第二工程を省略した以外は同様の工程により得られ、その後、得られた複合体を上記同様に焼成し、多孔体とした。

【0089】そして、試料T5及び比較例CT4について、粉末X線回折と窒素吸着等温線の測定を行った。上記粉末X線回折の測定については、実施例1と同様の要領で行い、その結果を図5に示す。同図より知れるごとく、本発明にかかる試料T5は結晶の六方構造に基づく回折パターンが明確に観察された。一方、比較例CT4

はなだらかで、ピークを持たない回折パターンしか得られなかった。よって、比較例が非晶質であることが判った。

【0090】次に、上記窒素吸着等温線の測定については、実施例2と同様の要領で行い、その結果を図6に示す。同図より知れるごとく、試料T5の吸着等温線は $P/P_0 = 0.3$ における立ち上がりが急激で、それ以外での吸着等温線はなだらかであった。よって、試料T5は結晶性及び細孔の径の均一性に優れていることが判った。

【0091】一方、比較例C4の吸着等温線は試料T5に比べて、勾配が大きかった。よって、比較例C4の結晶性及び細孔の径の均一性は試料T5よりも劣っていることが判った。この結果、第二工程を導入したことで、結晶性と細孔の径の均一性に優れた多孔体を得ることができたことが判った。

#### 【0092】実施例4

本例は、図7及び図8に示すごとく、第二工程時の温度条件の違いによる、複合体及び多孔体の結晶性の違いについて説明するものである。まず、本例にかかる試料及び比較例について説明する。本例の試料F6及びF7は試料F1の複合体の分散液のpHを8.5に調整した後、温度70℃で3時間及び48時間加熱した。比較例CF5は試料F1の第二工程を省略した試料である。比較例CF6は試料F1の複合体の分散液のpHを8.5に調整した後、温度25℃で3時間放置した。

【0093】そして、試料F6、F7及び比較例CF5、CF6について、実施例1と同様の粉末X線回折の測定を行い、その結果を図7に示した。なお、同図の縦軸において示されたスケールは5000cpsの大きさを表している。なお、cpsとはcount per secondを省略したもので、1秒間のX線のカウン

ト数である。

【0094】同図より知れるごとく、試料F6、F7及び比較例CF6は結晶の六方構造に基づく回折パターンが観察された。比較例CF5については、六方構造とは異なる回折ピークが観察された。

【0095】次に、上記試料F6、F7及び比較例CF5、CF6をイオン交換水によって4回洗浄し、温度900℃、6時間の焼成により多孔体とした。上記多孔体の結晶性についても、同様に粉末X線回折の測定を行った。その結果を図8に示す。なお、試料F6、F7より作成された多孔体を試料T7、T8、比較例CF5、CF6より作成された多孔体を比較例CT8、CT9とした。

【0096】同図より知れるごとく、試料T7及びT8は結晶の六方構造に基づく回折パターンが明確に観察された。一方、比較例CT8及びCT9はなだらかでピークを持たない回折パターンしか得られず、層状及び非晶質であることが判った。

【0097】上述の結果より、本発明にかかる第二工程を行ったことによって、複合体の三次元構造体の形成が進行した。そして、上記複合体を焼成したことによって、結晶性に優れた多孔体を得ることができたことが判った。

#### 【0098】実施例5

本例は、図9、図10に示すごとく、実施例1とは異なる製造方法によって製造された多孔体の結晶性について評価するものである。上記製造方法について説明する。

まず始めに、カネマイトを準備した。即ち、粉末ケイ酸ソーダ( $SiO_2/Na_2O = 2.00$ )を温度700℃において6時間、電気炉で焼成し、 $\delta-Na_2Si_2O_5$ の結晶を得た。上記 $\delta-Na_2Si_2O_5$ の400gをヘンシェルミキサで粉碎し、粉末状とした。上記粉末を40リットルのイオン交換水に分散させ、3時間攪拌した。その後、フィルタープレスを用いて上記分散液より、生成した湿潤カネマイトを濾過した。

【0099】以上により得られた湿潤カネマイトを2000gのヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライドの水溶液60リットルに分散させ、分散液とした。なお上記分散液のpHは12.3である。次に、上記分散液を容積80リットルの特性反応容器にいれ、70℃で加熱した。加熱開始より、2時間経過したところで、2規定塩酸水溶液を添加し、分散液のpHを8.5まで低下させた。その後、70℃で5時間加熱した。加熱終了後は室温で12時間放置し、冷却した。

【0100】次に、フィルタープレスを用い、冷却された分散液より固形物を濾過した。上記固形物を60リットルの水に分散し、攪拌した。その後、フィルタープレスで再び濾過した。なお、上記固形物に対する分散及び濾過は合計4回繰り返す。その後、固形物を熱風乾燥器において、二日間乾燥した。

【0101】次に、乾燥の終了した上記固形物を脱脂炉に投入し、窒素雰囲気の下で脱脂処理を行った。上記脱脂処理は、脱脂炉の温度を20℃/時間で450℃まで昇温し、その後450℃に3時間保持したことにより行った。最後に脱脂処理の終了した固形物を電気炉を用い、温度550℃で6時間焼成した。これにより、本例にかかる多孔体を得た。

【0102】次に上記製造方法による多孔体について、実施例1と同様の粉末X線回折及び実施例2と同様の窒素吸着/脱離等温線を測定し、多孔体の結晶性について評価した。

【0103】なお、上記粉末X線回折を図9に、窒素吸着/脱離等温線を図10に示す。図9より、本例の多孔体は結晶の六方構造に基づく回折パターンが明確に観察された。また、図10より、本例の多孔体の吸着/脱離等温線は $P/P_0 = 0.3$ における立ち上がりが急激で、それ以外での吸着等温線はなだらかで変化が少なかった。よって、本例の多孔体は、他の実施例と同様に結

晶性及び細孔の径の均一性に優れていることが判った。

#### 【0104】実施例6

本例は、図11に示すごとく、ケイ素を含有した物質として層状ではないケイ酸塩を原料に用いた多孔体について評価するものである。まず、無定形のケイ酸ソーダ（日本化学工業：粉末ケイ酸ソーダ、 $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}=2.00$ ）50g、あるいは25gを、0.1Mのヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド水溶液1000mリットルに分散させた。また、その分散液のpHは12.0であった。

【0105】上記分散液を、70℃で3時間攪拌しながら加熱した。その後、2規定の塩酸水溶液を滴下したことにより分散液のpHを8.5に調整した。更に、70℃で3時間加熱し、室温まで冷却した。冷却された分散液より固形生成物を濾過し、1000mリットルのイオン交換水に分散させた後、約5分間攪拌し、再び濾過を行った。その後、上記分散と濾過の操作を5回繰り返した。最後に生成物を濾過により取り出し、乾燥した。乾燥後、550℃で焼成し、2種類の粉末試料を得た。

【0106】以上により、得られた2種類の試料において、実施例1と同様の要領による、粉末X線回折の回折強度の測定を行った図11に示すごとく、上記2種類の試料は、いずれもほぼ同じ粉末X線回折強度のパターンを示した。上記パターンにおいては、六方構造を示す4本の回折ピークが明瞭に観察され、上記試料において、結晶性の高いハニカム構造が形成されていることが確認された。

【0107】なお、上記2種類の試料を900℃まで加熱した場合においても、上記4本の回折ピークが保持され、これらの試料が高い耐熱性を示すことが判った。また、50gのケイ酸ソーダを用いることにより、得られた試料の、窒素吸着から求めたBET表面積（一点法）は1443 $\text{m}^2/\text{g}$ と高い値を示した。以上により、本例における試料が結晶性、耐熱性が高く、高い表面積を有するという優れた性質を有することが判った。

#### 【0108】実施例7

本例は、図12～図15に示すごとく、イオン交換法により、複合体中の界面活性剤を除去することにより製造された多孔体とその性質について説明するものである。まず、上記複合体は、実施例5と同様の方法により得られたものである。1gの複合体を、3.6gの36%塩酸水溶液と150mリットルのエタノールとの混合液に分散させた。その後、上記分散液を攪拌しつつ、50℃で6時間加熱した。その後、上記分散液より固形生成物を濾過により回収した。

【0109】上記固形生成物を、再び、3.8gの36%塩酸水溶液と150mリットルのエタノールとの混合液に分散させ、攪拌しつつ50℃、6時間で加熱した。その後、上記混合液より固形生成物を濾過により回収した。上記固形生成物を、更にもう一度、3.8gの36

%塩酸水溶液と150mリットルのエタノールとの混合液に分散させ、攪拌しつつ50℃で6時間、加熱した。その後、上記混合液より固形生成物を濾過により回収した。以上により得られた固形生成物が、イオン交換により得られた多孔体である。

【0110】上記多孔体に対し、粉末X線回折の回折強度、窒素吸着等温線、 $^{29}\text{Si}$  MAS NMRを測定し、その結果を図12～図14に示した。なお、上記測定は実施例1及び実施例2に示された要領により行った。

10 【0111】図12に示すごとく、上記粉末X線回折の回折強度は、六方構造に帰属される4本の回折ピークを示し、イオン交換法によって、規則的な六方構造を有する多孔体を生成することができていることが確認できた。そして、上記イオン交換法により、複合体の内部から界面活性剤が除去され、細孔が形成されたことが確認された。

【0112】図13に示すごとく、相対蒸気圧（ $P/P_0$ ）=0.35付近における、上記窒素吸着等温線の立ち上がりは、焼成法による多孔体のそれ（図10参照）より急である。これにより、イオン交換法により製造した多孔体は、細孔径がより狭い範囲に分布している、即ち細孔径がより均一であることが確認された。

【0113】なお、上記窒素吸着等温線において、BET法により計算した比表面積は、900 $\text{m}^2/\text{g}$ となり、焼成法により界面活性剤を除去した多孔体と、ほぼ同じ値となった。これにより、イオン交換法により界面活性剤を除去することにより製造された多孔体は、焼成法による多孔体より、細孔径が均一であることが判った。

30 【0114】図14に示すごとく、 $^{29}\text{Si}$  MAS NMRにおいては、 $\text{Q}^1$ 及び $\text{Q}^4$ のピークがほぼ同じ強さで観察された。これにより、界面活性剤を除去する前の複合体の $\text{Q}^1/\text{Q}^4$ 比と同じであることから、複合体中のシリケート構造がイオン交換法で界面活性剤を除去した後も保持されていることが判った。

【0115】ところで、図15に、実施例5に示す複合体を元に、焼成法により界面活性剤を除去することにより得られた多孔体の、 $^{29}\text{Si}$  MAS NMRを測定した結果を示した。同図より知れるごとく、焼成法による多孔体の $\text{Q}^1$ のピークは弱く、 $\text{Q}^4$ のピークがより支配的であった。これは、イオン交換法による多孔体の表面には、焼成法による多孔体と比べ、より多くのシラノール基が存在していることを示している。

【0116】シラノール基がより多く存在する多孔体においては、その細孔内が、より親水的となり、水等の親水性物質をより吸着しやすくなる。また、OH基と相互作用しやすい物質を吸着しやすくなる。更に、上記シラノール基を介することにより、有機化合物が無機化合物を結合させることが可能となる。このため、イオン交換法により得られた多孔体は、親水性の機能性化合物を細

孔内に固定することができる。従って、選択的形狀性等の機能を増幅させたり、新たな機能を発現させたりすることが可能である。

#### 【0117】実施例8

本例は、図16、図17及び表2に示すごとく界面活性剤として各種のアルキルトリメチルアンモニウムを用い、得られた多孔体の性質について説明するものである。上記アルキルトリメチルアンモニウムとしては、一般式  $[C_nH_{2n+1}H^+(CH_3)_3]$  プロマイド ( $n=8, 10$ , あるいは12)と、一般式  $[C_nH_{2n+1}H^+(CH_3)_3]$  クロライド ( $n=14, 16$ あるいは18)を使用した。ここにnは、各アルキルトリメチルアンモニウムにおけるアルキル基の炭素数を示し、nが大きいほど、アルキル鎖長が長くなる。

【0118】まず、実施例5と同様にして湿潤カネマイトを準備する。乾燥重量で50gに相当する上記湿潤カネマイトを、0.1モルのアルキルトリメチルアンモニウムを1リットルの水に溶解させた水溶液に分散させた。この時、分散液のpHは11.5~12.5の範囲にあった。上記分散液を70℃で3時間、攪拌しながら加熱した。その後、分散液のpHを、2規定塩酸水溶液を滴下することにより、8.5に調整した。更に、70℃で3時間加熱して、室温まで冷却した。

【0119】冷却後、上記分散液より固形生成物を濾過し、1リットルのイオン交換水に再び分散させ、5分間攪拌する。その後、再び固形生成物を濾過により取り出す。以上の濾過、分散及び攪拌の工程を計5回繰返した後、上記固形生成物を取り出し、乾燥させた。最後に上\*

(表2)

界面活性剤の アルキル鎖長	格子定数 (nm)	細孔直径 (nm)	BET表面積 ( $m^2/g$ )	細孔容積 ( $cm^3/g$ )
n= 8	3.09	<1.3	680	0.25
n= 10	3.28	1.6-1.9	999	0.5
n= 12	3.68	1.9-2.2	923	0.65
n= 14	3.90	2.1-2.4	1017	0.85
n= 16	4.38	2.4-3.0	1031	0.95
n= 18	4.90	2.9-3.3	929	1.05

#### 【0125】実施例9

本例は、本発明にかかる多孔体の水熱安定性について、図18、図19に示すごとく比較試料と共に説明する。本発明にかかる試料は、実施例6でケイ酸ソーダを50g用いて作製した試料と同様の方法にて形成された多孔体である。比較試料は、以下のごとく形成する。まず、水ガラス3号、54g、水187.2g、97%硫酸2.5g、ヘキサデシルトリメチルアンモニウムクロライド33.5gを混合し、反応液を調整した。この反応液のpHは11.4であった。

【0126】上記反応液をテフロン（登録商標）製のオ

\* 記固形系生物を電気炉で550℃、6時間焼成し、6種類の多孔体を得た。

【0120】以上、6種の多孔体において、粉末X線回折の回折強度、窒素吸着等温線を実施例1及び実施例2と同様の方法により測定し、図16、図17に示した。また、結晶面(100)におけるX線回折強度より計算された多孔体の格子定数、更に窒素吸着等温線より求められた多孔体の細孔直径、BET表面積及び細孔容積を表2に示した。

【0121】図16より知れるごとく、粉末X線回折において、いずれの多孔体においても、六方構造を示す回折ピークが観察された。なお、同図において、 $n=8$ ,  $n=10$ ,  $n=12$ の回折ピークをはっきりと示すために、これらについては、2倍に拡大した線図を記した。また、図16、図17より導出された表2に示すごとく、多孔体の格子定数は、アルキルトリメチルアンモニウムのアルキル鎖長が長くなるに従い、大きくなった。

【0122】更に、細孔直径及び細孔直径もアルキル鎖長が長くなるに従い、大きくなった。これにより、アルキルトリメチルアンモニウムのアルキル鎖長を変化させることにより、多孔体の細孔を制御することが可能であることが確認された。

【0123】また、BET表面積とアルキル鎖長との関係により、 $n=8$ を除くとBET表面積は、アルキル鎖長に依存しないことが判った。

【0124】

【表2】

40 ートクレープ容器に入れ、110℃で7日間加熱した。加熱後の反応液のpHは11.8であり、加熱中にpHが10以下に下がっていないことが確認された。上記反応液における固形生成物を、濾過により回収し、300mリットルのイオン交換水にて5回洗浄した。上記固形生成物を乾燥した後、550℃、6時間、空气中という条件で焼成し、比較試料とした。

【0127】次に、上記水熱安定性の試験方法について説明する。上記試料及び比較試料、各0.7gを、それぞれ300mリットルビーカーに入れ、イオン交換水150mリットルを加えた。これを攪拌しながら、12時

間煮沸した。上記煮沸後、各試料及び比較試料を濾過により取り出し、乾燥させた。

【0128】上記水熱安定性試験における試験前後における、試料及び比較試料の粉末X線回折の回折強度及びBET表面積の変化を、図18及び図19、表3に示した。本発明にかかる試料のBET表面積は、試験前後において1%の減少に留まった。これに対し、比較試料においては、56%もBET表面積が減少した。

【0129】また、X線回折強度においても、本発明にかかる試料が殆ど変化しなかったのに対し、比較試料においては、回折強度におけるピークの殆どが消失した。以上により、本発明にかかる多孔体は、水熱安定性に優れ、煮沸等の水熱処理の前後で、その結晶構造、細孔構造が殆ど変化しないことが判った。

【0130】

【表3】

(表3)

	BET表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )		減少率 (%)
	試験前	試験後	
試料	1350	1340	1
比較試料	1480	647	56

【図面の簡単な説明】

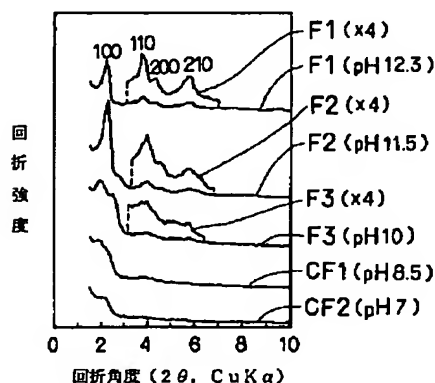
【図1】実施例1における、各試料及び比較例の粉末X線回折の回折強度を示す線図。

【図2】実施例1における、各試料及び比較例の $^{29}\text{Si}$ の核磁気共鳴スペクトルを示す線図。

【図3】実施例2における、各試料及び比較例の粉末X線回折の回折強度を示す線図。

【図4】実施例2における、各試料及び比較例の窒素吸\*

【図1】



\* 着/脱離等温線を示す線図。

【図5】実施例3における、各試料及び比較例の粉末X線回折の回折強度を示す線図。

【図6】実施例3における、各試料及び比較例の窒素吸着等温線を示す線図。

【図7】実施例4における、各試料及び比較例の粉末X線回折の回折強度を示す線図。

【図8】実施例4における、各試料及び比較例の粉末X線回折の回折強度を示す線図。

10 【図9】実施例5における、多孔体の粉末X線回折の回折強度を示す線図。

【図10】実施例5における、多孔体の窒素吸着/脱離等温線を示す線図。

【図11】実施例6における、多孔体の粉末X線の回折強度を示す線図。

【図12】実施例7における、イオン交換法による多孔体の粉末X線回折の回折強度を示す線図。

【図13】実施例7における、イオン交換法による多孔体の窒素吸着等温線を示す線図。

20 【図14】実施例7における、イオン交換法による多孔体の $^{29}\text{Si}$ の核磁気共鳴スペクトルを示す線図。

【図15】実施例7における、焼成法による多孔体の $^{29}\text{Si}$ の核磁気共鳴スペクトルを示す線図。

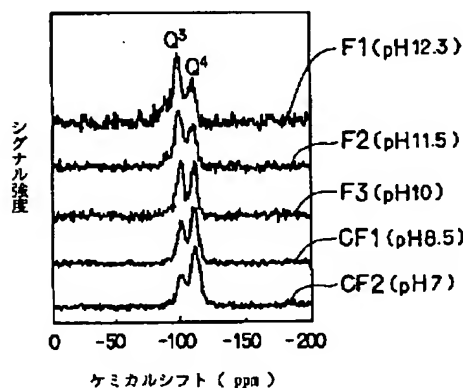
【図16】実施例8における、各試料の粉末X線回折の回折強度を示す線図。

【図17】実施例8における、各試料の窒素吸着等温線を示す線図。

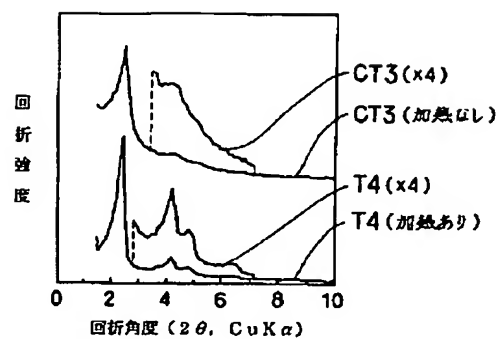
【図18】実施例9における、試料の水熱試験前後における粉末X線回折の回折強度を示す線図。

30 【図19】実施例9における、比較試料の水熱試験前後における粉末X線回折の回折強度を示す線図。

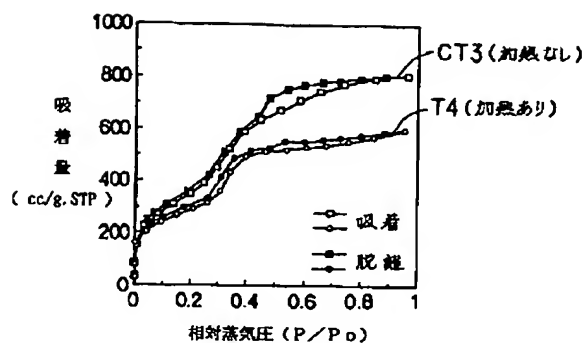
【図2】



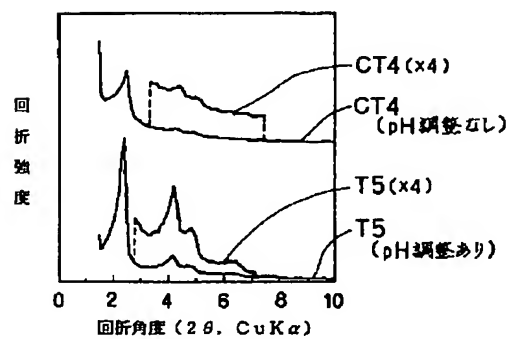
【図3】



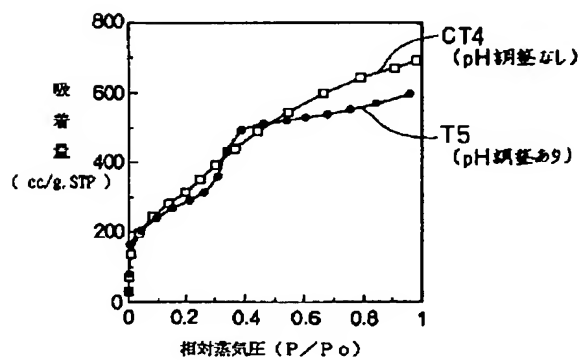
【図4】



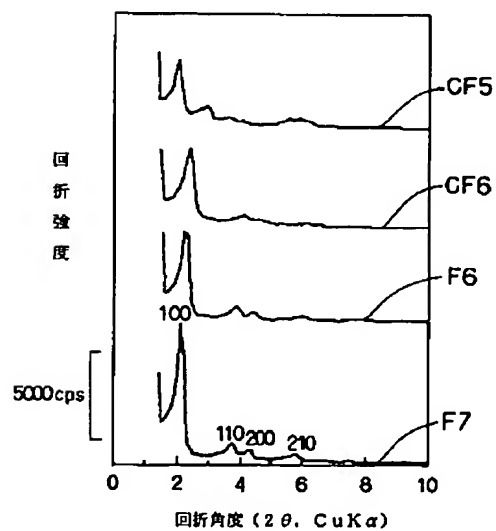
【図5】



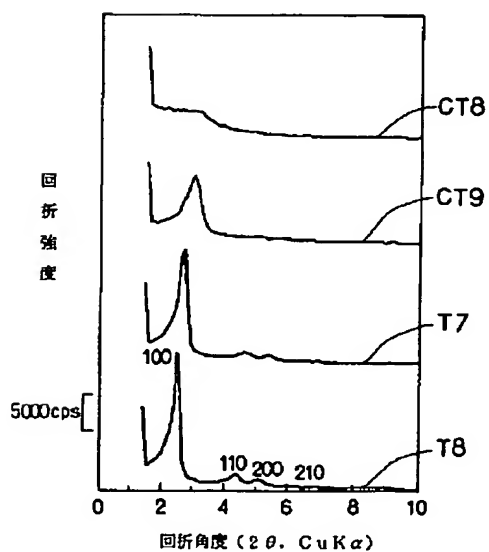
【図6】



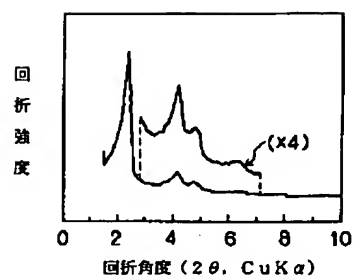
【図7】



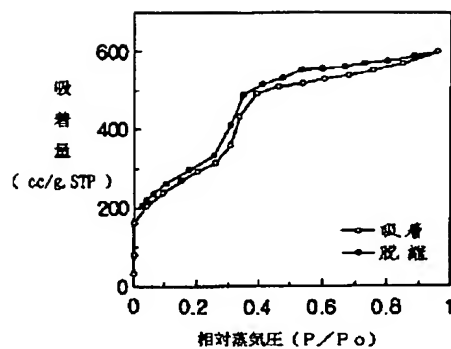
【図8】



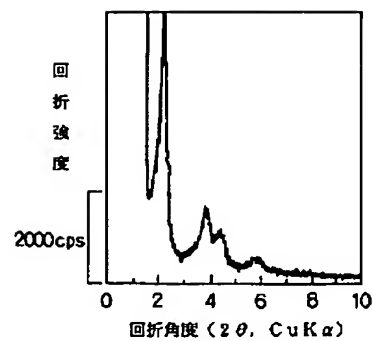
【図9】



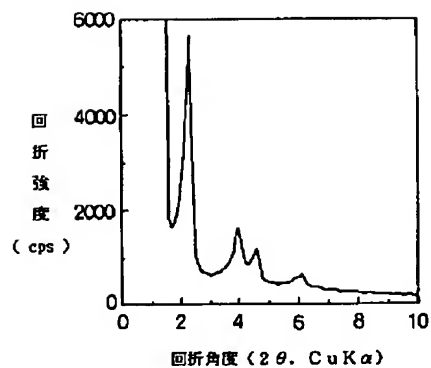
【図10】



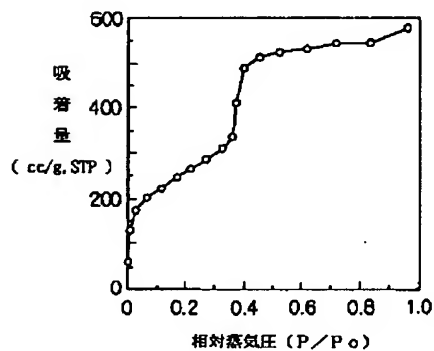
【図12】



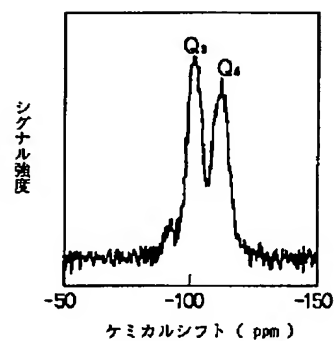
【図11】



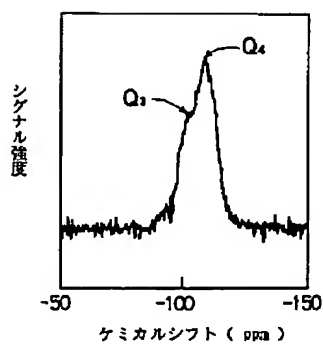
【図13】



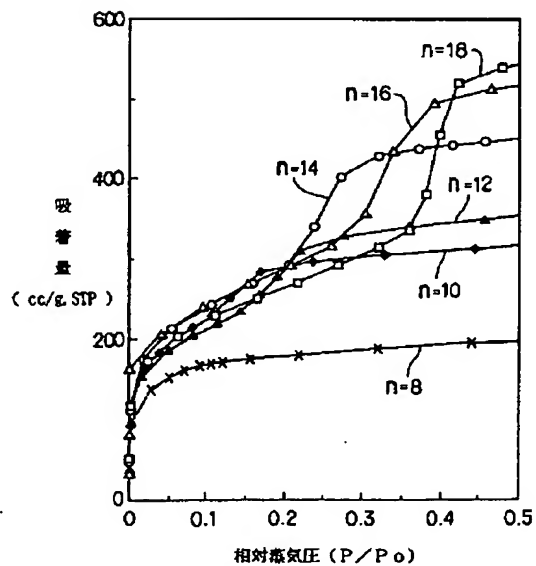
【図14】



【図15】

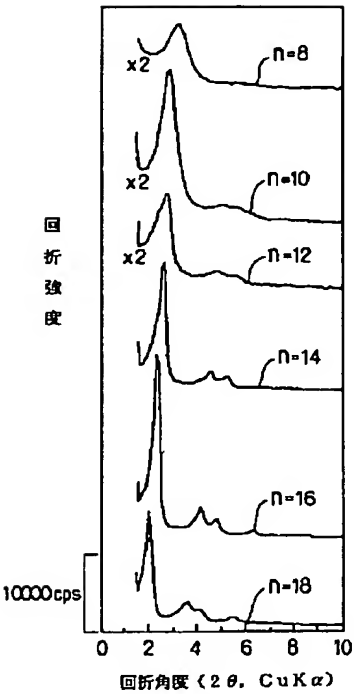


【図17】

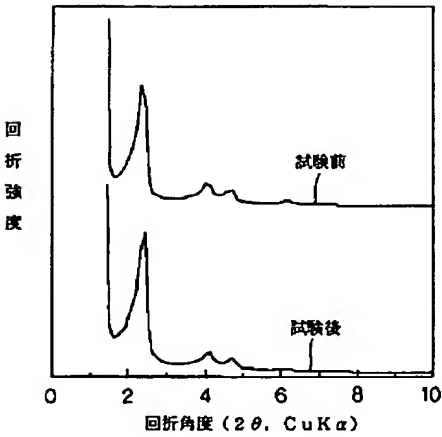




【図16】



【図18】



【図19】

